

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-201412

(P2003-201412A)

(43)公開日 平成15年7月18日 (2003.7.18)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 B 33/22
C 0 9 D 11/00

識別記号

CLA

F I

C 0 9 B 33/22
C 0 9 D 11/00

テマコード(参考)

CLA 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 29 頁)

(21)出願番号 特願2002-307016(P2002-307016)

(22)出願日 平成14年10月22日 (2002.10.22)

(31)優先権主張番号 特願2001-328861(P2001-328861)

(32)優先日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000103895

オリエント化学工業株式会社
大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(72)発明者 猪渡 祥博

大阪府寝屋川市譲良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(72)発明者 松井 真樹子

大阪府寝屋川市譲良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

(74)代理人 100062144

弁理士 青山 葵 (外2名)

最終頁に続く

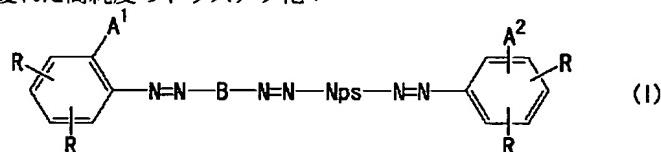
(54)【発明の名称】 新規トリスアゾ化合物

(57)【要約】

【課題】 インクジェット記録用黒色水性インク等の色素として有用な、耐光性に優れた高純度のトリスアゾ化*

* 合物を提供すること。

【解決手段】 式

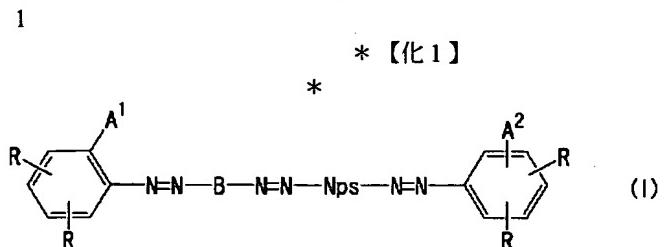


[式中、A¹は式-COOMまたは-SO₃Mで示される基であり、A²は水素原子、式-COOMまたは-SO₃Mで示される基であり、Mはそれぞれ独立して水素原子、又はオニウム塩であり、Rはそれぞれ独立して水

素原子、アルキル基、アルコキシ基等であり、BはK酸の残基であり、Npsはγ酸、J酸又はRR'酸の残基である。]で示されるトリスアゾ化合物。

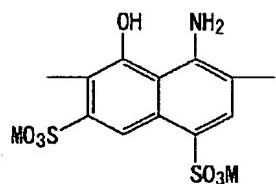
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式



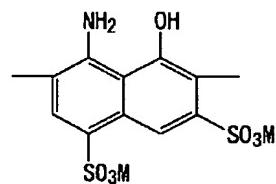
[式中、A¹ は式-COO M または-SO₃ M (式中、M はそれぞれ独立して水素原子、アンモニウム、アルカリ金属、ヒドロキシルアンモニウム、アルキルアンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。) で示される基であり、A² は水素原子、式-COO M または-SO₃ M (式中、M は上記と同意義である。) で示される基であり、R はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子であり、B は、式

【化2】



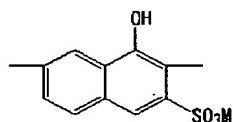
又は

【化3】

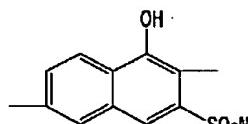


※ (式中、M は上記と同意義である。) で示される部分で
10 あり、NPs は、式

【化4】

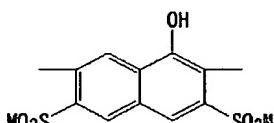


【化5】



又は

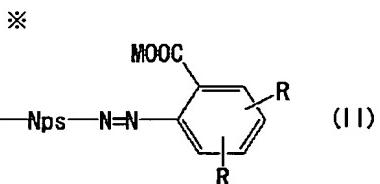
【化6】



30 (式中、M は上記と同意義である。) で示される部分で
ある。] で示されるトリスアゾ化合物。

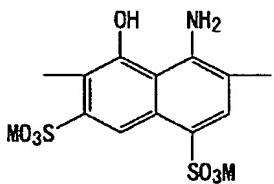
【請求項2】 式

【化7】



[式中、M はそれぞれ独立して水素原子、アンモニウム、アルカリ金属、ヒドロキシルアンモニウム、アルキルアンモニウムまたはアルカノールアンモニウムであり、A¹ は式-COO M または-SO₃ M (式中、M は上記と同意義である。) で示される基であり、R はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子であり、B は、式

【化8】



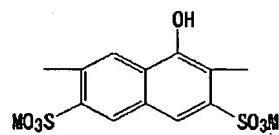
又は

【化9】

(3)

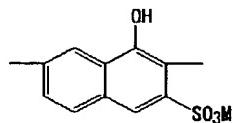
特開2003-201412

4

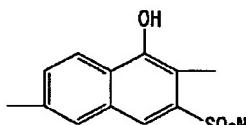
*又は
【化12】

(式中、Mは上記と同意義である。)で示される部分であり、Npsは、式

【化10】



【化11】



(式中、Mは上記と同意義である。)で示される部分である。]で示されるトリスアゾ化合物。

10 【請求項3】 前記A'が、式

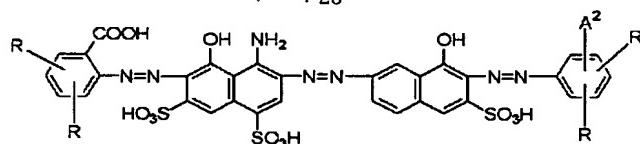
-COOM

[式中、Mは上記と同意義である。]で示される基である請求項1又は2記載のトリスアゾ化合物。

【請求項4】 遊離酸の形で以下のいずれかの式で示される構造を有するトリスアゾ化合物：

【化13】

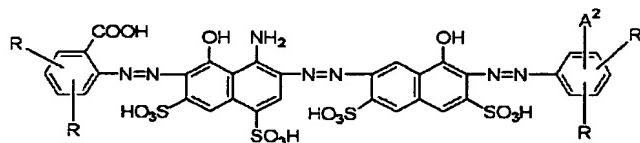
*20



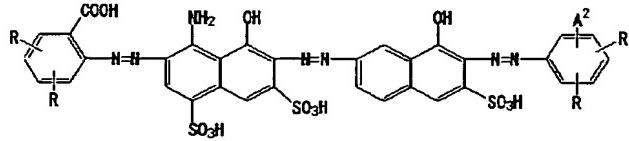
【化14】



【化15】



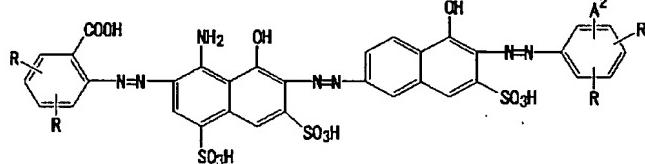
【化16】



【化17】

5

6

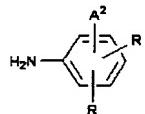


式中、 A^2 は水素原子、カルボキシル基またはスルホン基であり、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子である。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか記載のトリスアゾ化合物を85重量%以上の量で含有する水溶性染料。

【請求項6】 a 1) 式

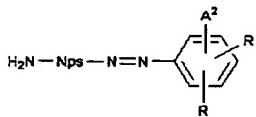
【化18】



[式中、 A^2 は水素原子、式-COOOMまたは-SO₃M（式中、Mはそれぞれ独立して水素原子、アンモニウム、アルカリ金属、ヒドロキシルアンモニウム、アルキルアンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。）で示される基であり、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子である。]で示されるアニリン誘導体をジアゾ化する工程；及び

a 2) 得られるジアゾ化物をγ酸、J酸及びRR酸から成る群から選択されるカップリング成分にアルカリカップリングさせて、式

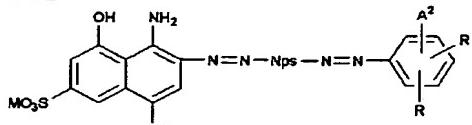
【化19】



[式中、 A^2 及びRは上記と同意義であり、Npsはγ酸、J酸又はRR酸の残基である。]で示されるモノアゾ中間体を得る工程；

b 1) 該モノアゾ中間体をジアゾ化する工程；
b 2) 得られるジアゾ化物をK酸に酸性カップリングさせて、式

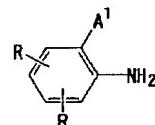
【化20】



【式中、M、 A^2 、R及びNpsは上記と同意義である。】で示されるジスアゾ中間体を得る工程；

c 1) 式

【化21】

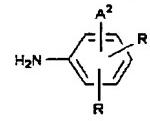


[式中、 A^1 は式-COOOMまたは-SO₃M（式中、Mは上記と同意義である。）で示される基であり、Rは上記と同意義である。]で示されるオルト位にカルボキシル基又はスルホン基を有するアニリン誘導体をジアゾ化する工程；及び

c 2) 得られるジアゾ化物を、工程b 2) で得られたジスアゾ中間体にアルカリカップリングさせる工程；を包含する、請求項1記載のトリスアゾ化合物の製造方法。

【請求項7】 a 1) 式

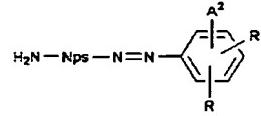
【化22】



30 [式中、 A^2 は水素原子、式-COOOMまたは-SO₃M（式中、Mはそれぞれ独立して水素原子、アンモニウム、アルカリ金属、ヒドロキシルアンモニウム、アルキルアンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。）で示される基であり、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子である。]で示されるアニリン誘導体をジアゾ化する工程；

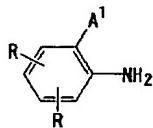
40 a 2) 得られるジアゾ化物をγ酸、J酸及びRR酸から成る群から選択されるカップリング成分にアルカリカップリングさせて、式

【化23】



[式中、 A^2 及びRは上記と同意義であり、Npsはγ酸、J酸又はRR酸の残基である。]で示されるモノアゾ中間体を得る工程；

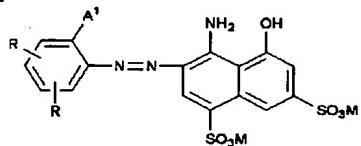
b 1) 式
【化24】



[式中、A¹は式-COOOMまたは-SO₃M（式中、Mは上記と同意義である。）で示される基であり、Rは上記と同意義である。]で示されるオルト位にカルボキシル基又はスルホン基を有するアニリン誘導体をジアゾ化する工程；

b 2) 得られるジアゾ化物を、K酸に酸性カップリングさせて、式

【化25】



[式中、A¹、R及びMは上記と同意義である。]で示されるモノアゾ中間体を得る工程；

c 1) 工程a 2) で得られたモノアゾ中間体をジアゾ化する工程；

c 2) 得られるジアゾ化物を、工程b 2) で得られたモノアゾ中間体にアルカリカップリングさせる工程；を包含する、請求項1記載のトリスアゾ化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、筆記具用水性インクやインクジェット記録用水性インクの色素として有用なトリスアゾ化合物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット印刷の分野では、常に高速性・高精細性な印字が望まれており、且つ印字物の耐光性・耐水性などの高堅牢性と、長期間のインク性能の安定性、安全性、さらに普通紙をはじめとした様々な紙質への高品位な印刷と、その望まれる水準は上がる一方である。このように印字物への要求品質が高度化するなかで、従来インク用色素として用いられてきた染料では、印字物の濃度、耐水性、耐光性についての堅牢性が不十分であり、インクの長時間安定性に劣り、多くの要求品質を同時に満足させることは、非常に困難となっている。

【0003】そうした中で、印刷用インクの色素として顔料を用いることで、印字物の濃度、耐水性、耐光性についての要求を満たそうとする試みも多くなってきた。しかしながら、顔料では依然として印字品位が染料の水準に達しておらず、さらにインクとして長期の経時安定

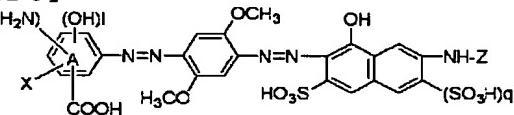
性についても問題があるため、十分に要求を満たしていないのが実情である。

【0004】また顔料は、その物理的・化学的性質（分散性、経時安定性、印字濃度等）を向上させるには高度な製造技術が必要なため高コストとなり、より安価な製品を提供するためには不利である。従って、インクジェット用インクの分野では、印字物の濃度、耐水性、耐光性についての堅牢性に優れた染料が特に望まれている。

【0005】特開2000-309721号公報には、普通紙に印字した場合に記録画像が高濃度で高堅牢性であり、インクが長期間安定な下記染料が提案されている。

【0006】

【化26】



[式中、Xは、カルボキシル基、スルホ基又は水素原子を表し、1、mは、それぞれ0又は1を表し、且つ1+m=1である。qは0又は1を表し、Zは水素原子又はカルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。但し、qが0の時、Zは、カルボキシル基もしくはスルホ基で置換されていても良いフェニル基を表す。]

【0007】この公報に記載の染料は、例えば、特開平5-262998号公報等に記載のジスアゾ染料の官能基を複雑化することで印字濃度や耐光性等の改善が為されている。しかし、これらのγ酸（2-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸）を最終カップリング成分とする染料では、一般的な合成法では高純度のものを得ることは困難である。

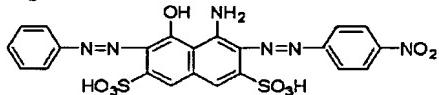
【0008】その理由は、本質的にγ酸誘導体はカップリングする位置が複数あり（「合成染料の化学」154頁、横書店発行）、モノアゾからなるジアゾニウム塩とのカップリングでは、アルカリ下では経験的に単一の成分のものは得られないためである。

【0009】一般に染料は主成分の他に、非常に多種類の不純物を含んでおり、その一つ一つを分析して他の成分との相互作用を調べることは困難をともなう場合が多い。しかし、不純物の量が多ければそれだけお互いに相互作用する確率が大きくなり、それはインクとしたときに変質していく度合い、つまり保存安定性や耐光性等の堅牢性の低下として現れる。

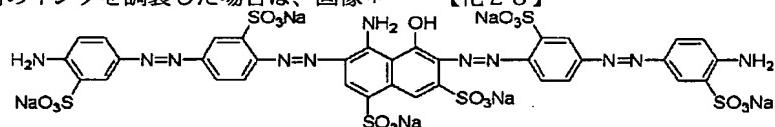
【0010】また、本発明のトリスアゾ化合物と類似の構造をもつ染料は少ないが、染料構造中のK酸（1-アミノ-8-ナフトール-4, 6-ジスルホン酸）の代わりに、H酸（1-アミノ-8-ナフトール-3, 6-ジスルホン酸）の構造のものは広く知られており、公知の化合物として、例えば、下記構造のNaphthol B1

ue Black (ナフトール ブルー ブラック) 等がある。

【化27】



【0011】しかし、このジスアゾ染料のみを用いて、インクジェット記録用のインクを調製した場合は、画像*

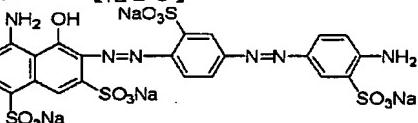


*の光学濃度が不十分であるし、色相も黒色インクとして満足できず、耐光性や耐水性も実用レベルでなく、染料の溶解安定性にも問題がある。

【0012】また、特公昭61-18590号公報には、下記構造のテトラキスアゾ染料が記録媒体液に使用されているが、一般に、この種のテトラキスアゾ染料は高純度品として得難い。

【0013】

【化28】



【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところはインクジェット記録用黒色水性インク等の色素として有用な、耐光性に優れた高純度のトリスアゾ化合物を提供することにある。

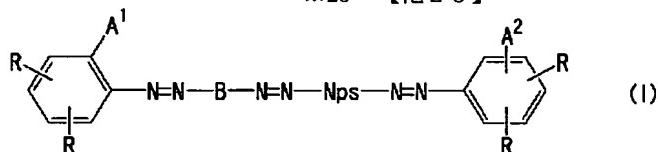
※20

※【0015】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、以下の式で示されるトリスアゾ化合物を提供するものであり、そのことにより本発明の目的が達成される。

【0016】式

【化29】

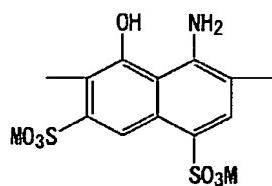


[式中、A¹ は式-COOMまたは-SO₃M（式中、Mはそれぞれ独立して水素原子、アンモニウム、アルカリ金属、ヒドロキシルアンモニウム、アルキルアンモニウムまたはアルカノールアンモニウムである。）で示される基であり、A² は水素原子、式-COOMまたは-SO₃M（式中、Mは上記と同意義である。）で示される基であり、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子であり、Bは、式

30

【0017】

【化30】



【0018】又は

【0019】

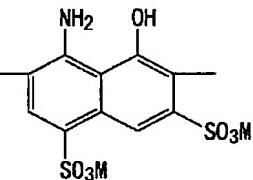
【化31】

40

【0020】（式中、Mは上記と同意義である。）で示される部分であり、Npsは、式

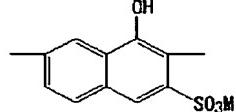
【0021】

【化32】



【0022】

【化33】

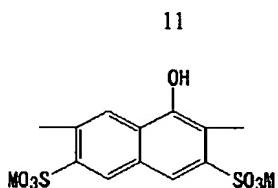


【0023】又は

【0024】

50

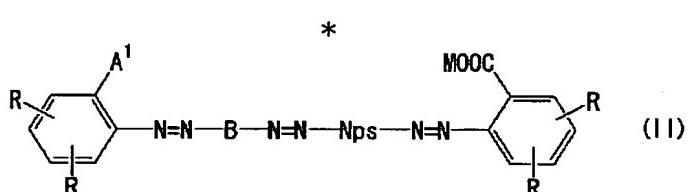
【化34】



* 【0025】(式中、Mは上記と同意義である。)で示される部分である。】

【0026】式

【化35】

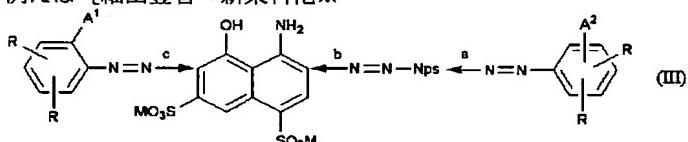


[式中、M、A¹、R、B、Npsは上記と同意義である。]

【0027】また、本発明は上記トリスアゾ化合物を85重量%以上の量で含有する水溶性染料も提供する。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明のトリスアゾ化合物（水溶性染料）は、周知の方法、例えば「細田豊著「新染料化※

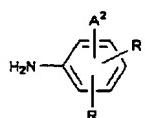


【0031】[式中、M、A¹、A²、R及びNpsは上記と同意義である。]に示されるように、a、b、cの順にジアゾ化合物をカップリング反応させることにより得られる。以下、合成手順を説明する。

【0032】a工程として、式

【0033】

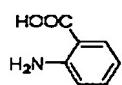
【化37】



【0034】[式中、A²及びRは上記と同意義である。]で示されるアニリン誘導体(1mol)をジアゾ化する。置換基Rとして、カルボキシル基及びアルコキシ基(例えば、-OCH₃、-OC₂H₅)を例示できる。特に好ましくはアミノ基に対して、O一位にA²があることである。アニリン誘導体としては、例えば、式

【0035】

【化38】



【0036】

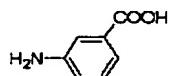
【化39】

※学」(昭和48年12月21日 技報堂発行)第396~409頁参照]に記載の方法を参照して、ジアゾ化・カップリング工程を経て製造することができる。

【0029】例えば、本発明のトリスアゾ化合物は、式

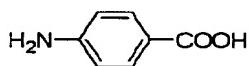
【0030】

【化36】



【0037】

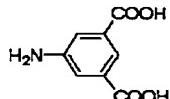
【化40】



30

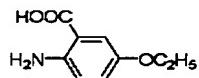
【0038】

【化41】



【0039】

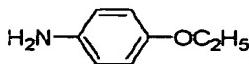
【化42】



40

【0040】

【化43】

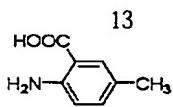


【0041】

【化44】

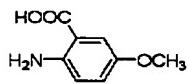
(8)

特開2003-201412



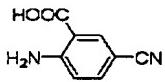
【0042】

【化45】



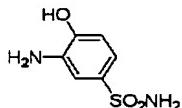
【0043】

【化46】



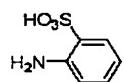
【0044】

【化47】



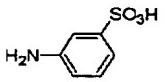
【0045】

【化48】



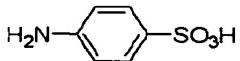
【0046】

【化49】



【0047】

【化50】

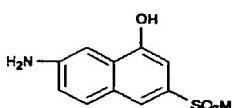


【0048】示される化合物等を用いることができる。好ましいアニリン誘導体はアントラニル酸及びフェネチジンである。

【0049】次いで、得られるジアゾ化物をカップリング成分Nps-NH₂(1mol)にアルカリカップリング(pH=10.0~11.5)させる。Nps-NH₂としては、式

【0050】

【化51】

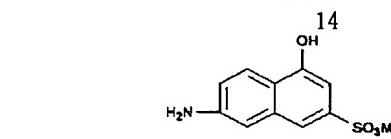


【0051】示されるγ酸、式

【0052】

【化52】

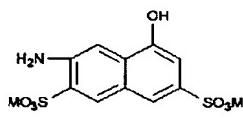
10



【0053】示されるJ酸、式

【0054】

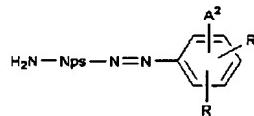
【化53】



【0055】示されるR₂R酸等が挙げられる。好ましいカップリング成分はγ酸である。その結果、下記モノアゾ中間体を得る。

【0056】

【化54】

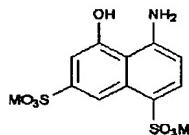


【0057】[式中、A²、R及びNpsは上記と同意義である。]

【0058】b工程として、得られたモノアゾ中間体(1mol)をジアゾ化し、式

【0059】

【化55】

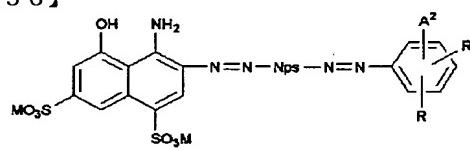


30

【0060】示されるK酸(1mol)に酸性カップリング(pH4.0以下)させて下記ジスアゾ中間体を得る。

【0061】

【化56】

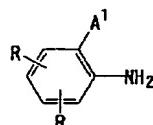


40

【0062】[式中、M、A²、R及びNpsは上記と同意義である。]

【0063】c工程として、式

【化57】

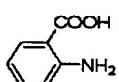


50

[式中、A¹ 及びRは上記と同意義である。] で示されるオルト位にカルボキシル基又はスルホン基を有するアニリン誘導体(1mol)をジアゾ化する。但し、カルボキシル基は、ジアゾ化反応の前にエステル基(例えば、-COOCH₃)に変換しておくことが好ましい。遊離のカルボキシル基が存在する状態で反応を行うと收率や化合物の純度が低下する怖れがある。このようなアニリン誘導体の例としては、式

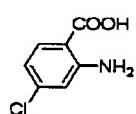
【0064】

【化58】



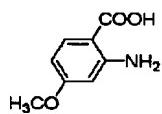
【0065】

【化59】



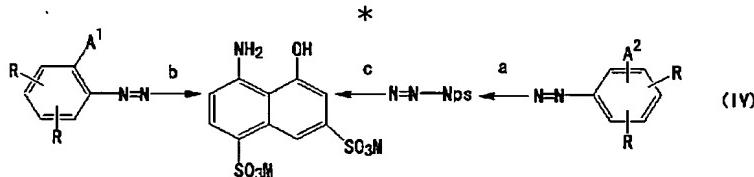
【0066】

【化60】



【0067】

【化61】

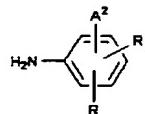


【0074】 [式中、M、A¹、A²、R及びNpsは上記と同意義である。] に示されるように、a、b、cの順にジアゾ化合物をカップリング反応させることによって得てもよい。カップリング反応に用いる化合物及び条件は式 (III) に示されるトリスアゾ化合物を得るためにの合成手順で説明したものと同様である。

【0075】 この場合、より具体的には、a 1) 式

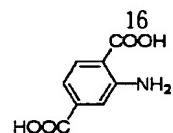
【0076】

【化65】



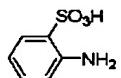
【0077】 [式中、A² 及びRは上記と同意義である。] で示されるアニリン誘導体をジアゾ化する工程； a 2) 得られるジアゾ化合物をγ酸、J酸及びRR酸から成る群から選択されるカップリング成分にアルカリカッ

* 40



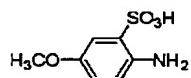
【0068】

【化62】



10 【0069】

【化63】



【0070】 で示される化合物等が挙げられる。好ましいアニリン誘導体はアントラニル酸である。

【0071】 次いで、得られるジアゾ化物をカップリング成分としての上記ジスアゾ中間体(1mol)にアルカリカップリング(pH=9.5~11.5)し、エステル基が含まれている場合は、これを加水分解することによりカルボキシル基に変換して、さらに脱塩精製することにより、式 (III) に示される本発明のトリスアゾ化合物を得ることができる。

【0072】 また、本発明のトリスアゾ化合物は、式

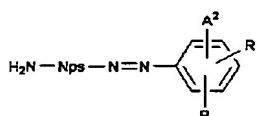
【0073】

【化64】

プリングさせて、式

【0078】

【化66】



【0079】 [式中、A² 及びRは上記と同意義であり、Npsはγ酸、J酸又はRR酸の残基である。] で示されるモノアゾ中間体を得る工程；

b 1) 式

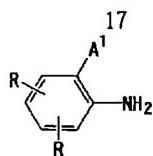
【0080】

【化67】

(10)

特開2003-201412

18



【0081】 [式中、A¹ 及びRは上記と同意義である。] で示されるオルト位にカルボキシル基又はスルホン基を有するアニリン誘導体をジアゾ化する工程；
b 2) 得られるジアゾ化物を、K酸に酸性カップリングさせて、式

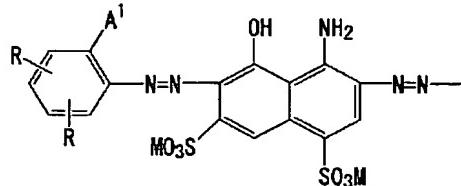
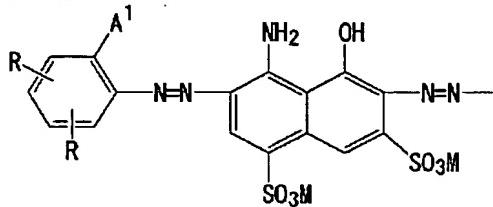
【0082】

【化68】



【0083】 [式中、A¹、R及びMは上記と同意義である。] で示されるモノアゾ中間体を得る工程；
c 1) 工程a 2) で得られたモノアゾ中間体をジアゾ化する工程；及び
c 2) 得られるジアゾ化物を、工程b 2) で得られたモノアゾ中間体にアルカリカップリングさせる工程；を包含する合成手順によって、式(IV)に示される本発明のトリスアゾ化合物を得ることができる。

【0084】 このように、本発明のトリスアゾ化合物は合成原料としてK酸を用い、特徴的な構造部分である下記の骨格構造を有している。

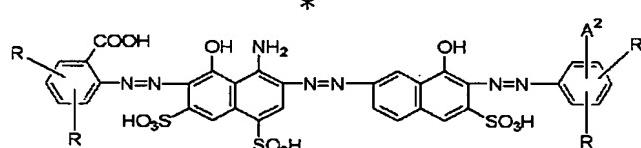
* 【0085】
【化69】10 【0086】
【化70】【0087】 [式中、M、A¹ 及びRは上記と同意義である。]

20 【0088】 このようにして得られる本発明のトリスアゾ化合物（染料）は不純物の極めて少ない高純度品であり、HPLC（高速液体クロマトグラフィー法）による純度が約85%以上、好ましくは約90%以上である。

【0089】 次に、本発明のトリスアゾ化合物の好ましい例を遊離酸の形で示す。すなわち、式

【0090】

【化71】



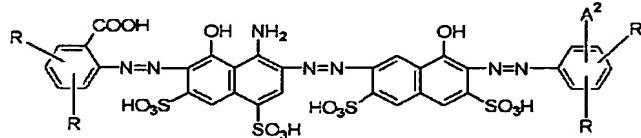
【0091】

※ ※ 【化72】



【0092】

★ ★ 【化73】

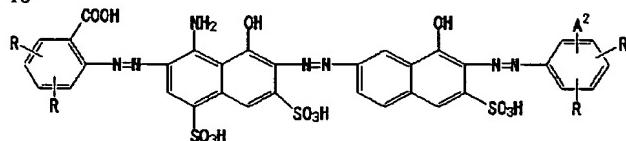


【0093】

【化74】

19

20



【0094】

* * 【化75】



【0095】 [式中、A²は水素原子、カルボキシル基またはスルホン基であり、Rはそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、水酸基、スルファモイル基、カルバモイル基、シアノ基、アセチル基、スルホン基、カルボキシル基またはハロゲン原子である。] で示されるトリスアゾ化合物※

※物である。

【0096】本発明のトリスアゾ化合物の具体例を、最大吸収波長(λ_{max})と共に遊離酸の形で下記に示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0097】

【表1】

	トリスアゾ化合物例	λ _{max} (nm)
(1) AN-250		603.2 512.4
(2) AN-251		608.0
(3) AN-252		601.1
(4) AN-253		605.2
(5) AN-254		608.0
(6) AN-255		614.2 507.8
(7) AN-256		604.6

【0098】

【表2】

	トリスアゾ化合物例	λ_{\max} (nm)
(8) AN-257		597.6
(9) AN-258		608.4
(10) AN-259		604.2
(11) AN-260		597.6
(12)		601.4
(13)		596.2

【0099】

* * 【表3】

	トリスアゾ化合物例	λ_{\max} (nm)
(14) AN-261		624.4
(15)		626.0
(16)		621.2

【0100】本発明におけるトリスアゾ化合物は、染料としてインクジェット記録用インキに用いた場合、高い印字濃度と高い堅牢性（耐光性、耐水性及び安定性についての堅牢性）を示す。その原因はまだ十分に究明されていないが、一方の芳香環のジアゾ結合のオルト位にカルボキシル基やスルホン基を持ち、他方の芳香環がK酸

に基づくものである組み合わせのアゾ結合を含む構造であるため、順次行われるカップリング合成上において不純物を生じにくい官能基の配置となっており、そのため非常に高純度であり堅牢性を落とさしめるであろう酸化物などを生じないためであると考えられる。

【0101】本明細書では、トリスアゾ化合物の水溶性

基（スルホン基及びカルボキシル基）の具体例は遊離酸の形で示されているが、水中ではアルカリ金属やアミンと塩を形成して溶解している。アルカリ金属としては、例えば、Na、K、Li等があり、アミンの例としては、例えば、アンモニア；ヒドロキシルアミン；メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジブチルアミン、アリルアミンのようなアルキル置換アミン；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、ジエチルエタノールアミンのようなアルカノールアミン及びそれらの混合物等が挙げられる。

【0102】

【発明の効果】本発明は、耐光性、耐ガス性に優れた水溶性トリスアゾ化合物を高純度で提供でき、染料としてインクジェット記録用黒色水性インク等に用いた場合には、溶解安定性に優れると共に、その記録画像は耐光性、耐水性が良好で、高い印字濃度を示す。

【0103】

【実施例】以下に、本発明を実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0104】実施例1

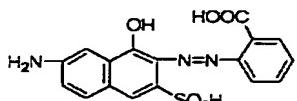
トリスアゾ化合物（1）(AN-250) の合成例

モノアゾ中間体の合成：アントラニル酸 27.4 g (0.20 mol) を水 150 ml に投入し、20% - NaOH 水溶液を添加して、pH 7.0 とし溶解させた。これに 36% - NaNO₂ 水溶液 42.2 g (0.22 mol) を添加し、更に氷を加えて 0°C とした後、35% - HCl 水溶液 69.0 g (0.67 mol) を添加して pH 0.8 とし、4°C で 50 分間攪拌してジアゾ液を得た。

【0105】一方で γ 酸 47.9 g (0.20 mol) を水 450 ml に投入し、20% - NaOH 水溶液を添加して pH 7.0 とし溶解させ、冷浴中で 0°C とした。これに先に調整したジアゾ液を徐々に添加しカップリング反応を行った。この時 20% - NaOH 水溶液を添加して反応液の pH が 10.0 ~ 11.5 となるように調整し、且つ反応温度は 7°C 以下を保つようにした。反応液を 6°C で一晩攪拌した後、35% - HCl 水溶液を滴下して pH 3.3 とし、析出物を濾取して下記モノアゾ中間体を得た（純度：95.2% (HPLC)）。

【0106】

【化76】

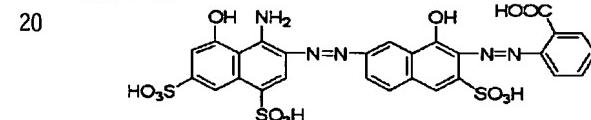


【0107】ジスアゾ中間体の合成：モノアゾ中間体（約 0.2 mol）のプレスケーキを水 1000 ml に投入し、20% - NaOH 水溶液を添加して pH 6.1 とし溶解させた。これに 36% - NaNO₂ 水溶液 42.2 g (0.22 mol) を添加し、15°C まで冷却した後、35% - HCl 水溶液 102.4 g (1.0 mol) を添加して pH 0.8 とし、23°C で 70 分間攪拌してジアゾ液を得た。

【0108】一方で K 酸 68.3 g (0.20 mol) 10 を水 600 ml に投入し、炭酸ナトリウムを添加して溶解しておき、これに先に調整したジアゾ液に滴下して酸性条件下でカップリングを行った。この時反応温度が 6°C を越えないように調整した。ジアゾ液を添加後 1 時間そのまま攪拌を続け、次いで 10% - Na₂CO₃ 水溶液を滴下して pH 4.0 以下に調整しながら一晩攪拌した。析出物を濾取して下記ジスアゾ中間体を得た（純度：80.3% (HPLC)）。

【0109】

【化77】



【0110】トリスアゾ化合物の合成：アントラニル酸メチル 28.7 g (0.19 mol) を水 150 ml に投入し、更に氷 150 g を加えた後、35% - HCl 水溶液 51.4 g (0.50 mol) を添加した。これを 0°C 以下に冷却した後、36% - NaNO₂ 水溶液 40.3 g (0.21 mol) を添加し、3°C で 50 分間攪拌してジアゾ液を得た。

【0111】一方でジスアゾ中間体（約 0.19 mol）のプレスケーキを水 1700 ml に投入し、20% - NaOH 水溶液を添加して pH 11.0 とし溶解させ、冷浴中で -1°C とした。これに先に調整したジアゾ液を徐々に添加しカップリングを行った。この時 20% - NaOH 水溶液を添加して反応液の pH が 8.0 ~ 11.0 となるように調整し、且つ反応温度は 7°C 以下を保つようにした。反応液を 6°C で一晩攪拌した後、食塩 68.0 g を加えてしばらく攪拌し、析出物を濾取した。

【0112】得られたプレスケーキを水 1500 ml に投入し、20% - NaOH 水溶液を添加して pH を 12.5 以上として、60°C で 80 分間攪拌した。40°C まで冷却したところで析出物を濾取し、得られたプレスケーキを再度適量の水に溶解した。これを逆浸透膜 (NTR-7430、日本電工社製) を用いて脱塩を行い、脱塩した染料溶液を凍結乾燥法により乾燥させて目的とするトリスアゾ化合物（1）、AN-250を得た（純度：96.3% (HPLC)、λ_{max} : 603.2 nm (水)）。

【0113】

【表4】
分析データ

可視吸収スペクトル	図1
HPLC (高速液体クロマトグラフィー)	図8
NMRスペクトル	図15

* 【0114】耐光性の評価

被験試料の作成:

【0115】

【表5】

*

本発明のトリスアゾ化合物 (染料)	6.0重量%
グリセリン	10重量%
ジエチレングリコールモノブチルエーテル	10重量%
水	残余

【0116】上記組成にてインクを作成 (pH 9.0 ~ 9.5、アンモニアで調整) したものを、インクジェットプリンター (EM-900C、セイコーエプソン社製) に充填し、インクジェット専用紙 [PM 写真用紙 (番型: KA420PSK)、セイコーエプソン社製] に印字したものと被験試料とした。

※ 【0117】光照射: 被験試料をホルダーにセットし、キセノンフェードメーターによる光照射を以下の条件下で行った。

【0118】

【表6】

※

使用機器	ATLAS Ci4000 Xenon Weather-Ometer
光源フィルター	ポロシリケート/ソーダライム
照射強度	3.6 W/m ² (300 ~ 400 nm)
チャンバー温度 (庫内温度)	24°C
チャンバー湿度	55%

【0119】評価方法: 照射エネルギー 3000 kJ/m² 毎に試料を取り出し、光学濃度 (OD値) が 1.0 付近の部分をマクベス濃度計で測定する。OD 値が元の濃度の 70%まで退色したときの光照射の総量を算出す。

30

した。評価結果を表15に示す。

【0124】

【表8】

分析データ

可視吸収スペクトル	図2
HPLC (高速液体クロマトグラフィー)	図9
NMRスペクトル	図16

【0120】評価基準: OD 値が 70%まで退色するために要したエネルギー量

【0121】

【表7】

◎	70,000 kJ/m ² 以上
○	40,000 ~ 70,000 kJ/m ² 未満
△	10,000 ~ 40,000 kJ/m ² 未満
×	10,000 kJ/m ² 以下

【0122】また、トリスアゾ化合物 (染料) (1) の水に対する溶解性は、14% (アンモニア性アルカリ) であり、変異原性試験 (Ames テスト) の結果は、陰性 (1.27倍) であった。評価結果を表15に示す。

【0123】実施例2

トリスアゾ化合物 (2) (AN-251) の合成例

実施例1で用いたγ酸に代えて、J酸 (3-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸) を用いたこと以外は実施例1と同様にしてトリスアゾ化合物 (2) を得、評価

40

【0125】実施例3

トリスアゾ化合物 (5) (AN-254) の合成例

実施例1で用いたアントラニル酸を、p-フェネチジンに代えたこと以外は、実施例1と同様にしてトリスアゾ化合物 (5) を得、評価した。評価結果を表15に示す。

【0126】

【表9】

分析データ

可視吸収スペクトル	図3
HPLC (高速液体クロマトグラフィー)	図10
NMRスペクトル	図17

【0127】実施例4

トリスアゾ化合物 (6) (AN-255) の合成例

実施例1で用いたアントラニル酸及びアントラニル酸メ

50

チルのそれを、4-クロロアントラニル酸及びp-アニシジン-2-スルホン酸に代えたこと以外は、実施例1と同様にしてトリスアゾ化合物(6)を得、評価した。評価結果を表15に示す。

【0128】

【表10】

分析データ

可視吸収スペクトル	図4
HPLC(高速液体クロマトグラフィー)	図11

【0129】実施例5

トリスアゾ化合物(8)(AN-257)の合成例
実施例1で用いたアントラニル酸メチルを、2-アミノテレフタル酸に代えたこと以外は、実施例1と同様にしてトリスアゾ化合物(8)を得、評価した。評価結果を表15に示す。

【0130】

【表11】

分析データ

可視吸収スペクトル	図5
HPLC(高速液体クロマトグラフィー)	図12

【0131】実施例6

トリスアゾ化合物(10)(AN-259)の合成例
実施例1で用いたアントラニル酸を、p-n-ブチルアニリンに代えたこと以外は、実施例1と同様にしてトリスアゾ化合物(10)を得、評価した。評価結果を表15に示す。

【0132】

【表12】

分析データ

可視吸収スペクトル	図6
HPLC(高速液体クロマトグラフィー)	図13
NMRスペクトル	図18

【0133】実施例7

トリスアゾ化合物(11)(AN-260)の合成例
実施例1で用いたアントラニル酸を、3-アミノ安息香酸に代えたこと以外は、実施例1と同様にしてトリスアゾ化合物(11)を得、評価した。評価結果を表15に示す。

【0134】

【表13】

分析データ

可視吸収スペクトル	図7
HPLC(高速液体クロマトグラフィー)	図14

【0135】実施例8

トリスアゾ化合物(14)(AN-261)の合成例
1)モノアゾ中間体の合成(1)

アントラニル酸メチル67.95g(0.3mol)を水300mlに投入し、さらに氷150gを加えた後、35%-HCl水溶液123.0g(1.2mol)を添加した。これを0℃に冷却した後、36%-NaNO₃水溶液86.25g(0.45mol)を添加し、3℃で30分間攪拌してジアゾ液を得た。

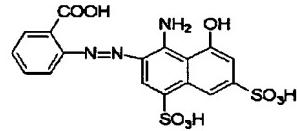
【0136】一方でK酸121.2g(0.3mol)を水1000mlに投入し、炭酸ナトリウムを添加して溶解しておき、これに先に調整したジアゾ液に滴下して

10 酸性条件下でカップリングを行った。この時反応温度が6℃を超えないように調整した。ジアゾ液を添加後1時間そのまま攪拌を続け、次いで10%-Na₂CO₃水溶液を滴下してpH1.5に調整しながら一晩攪拌し、析出物を濾取した。

【0137】得られたプレスケーキを水1000mlに投入し、20%-NaOH水溶液を添加してpHを12.5以上として60℃で90分間攪拌した。40℃まで冷却したところで食塩260gを加えて暫く攪拌し、35%-HCl水溶液を滴下してpH3.3とし、析出物を濾取して下記モノアゾ中間体を得た(純度:88.4%(HPLC))。

【0138】

【化78】



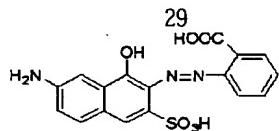
【0139】2) モノアゾ中間体の合成(2)

30 アントラニル酸41.1g(0.3mol)を水300mlに投入し、20%-NaOH水溶液を添加して、pH7.0とし溶解させた。これに36%-NaNO₃水溶液63.3g(0.33mol)を添加し、更に氷を加えて0℃とした後、35%-HCl水溶液112.1g(1.09mol)を添加してpH0.8とし、3℃で5分間攪拌してジアゾ液を得た。

【0140】一方でγ酸73.8g(0.3mol)を水600mlに投入し、20%-NaOH水溶液を添加してpH9とし、冷浴中で0℃とした。これに先に調整したジアゾ液を徐々に添加し、カップリングを行った。この時、20%-NaOH水溶液を添加して反応液のpHが10~11.5となるように調整し、且つ反応温度は7℃以下を保つようにした。反応液を10℃で一晩攪拌した後、35%-HCl水溶液を滴下してpH4.0とし、析出物を濾取して下記モノアゾ中間体を得た(純度:98.5%(HPLC))。

【0141】

【化79】



【0142】3) トリスアゾ化合物の合成

上記2)で得られたモノアゾ中間体(0.1mol)のプレスケーキを水1000mlに投入し、20%NaOH水溶液を添加してpH7.4とし溶解させた。これに36%NaNO₃水溶液23g(0.12mol)を添加し、18℃まで冷却した後、35%HCl水溶液61.4g(0.6mol)を添加してpH0.7とし、20℃で90分間攪拌してジアゾ液を得た。

【0143】一方で上記1)で得られたモノアゾ中間体(0.1mol)のプレスケーキを水700mlに投入し、20%NaOH水溶液を添加してpH10とし溶解させ、冷浴中で0℃とした。これに先に調整したジアゾ液を徐々に添加しカップリング反応を行った。この時、20%水酸化ナトリウム水溶液を添加して反応液のpHが8.0~11.0となるように調整し、且つ反応温度は7℃以下を保つようにした。反応液を12℃で一晩攪拌した後、食塩250gを加えて暫く攪拌し、析出物を濾取した。

* 【0144】上で得られたトリスアゾ染料を水1200mlに溶解した後、これに35%HCl水溶液を加えてpH1~2に調整して染料を濾過・単離した。得られた染料のプレスケーキを再度適量の水にアンモニア水を用いて溶解し、逆浸透膜(NRT-7430、日東電工社製)を用いて脱塩を行った。脱塩した染料溶液を凍結乾燥法により乾燥させて目的とするトリスアゾ化合物(14)AN-261を得た(純度94.4%(HPLC)、λ_{max}: 624.4nm(水))。実施例10と同様にして、得られたトリスアゾ化合物(14)を評価した。評価結果を表15に示す。

【0145】

【表14】

分析データ

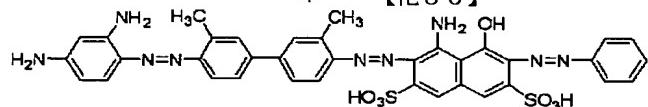
可視吸収スペクトル	図20
HPLC(高速液体クロマトグラフィー)	図19

【0146】比較例1

比較用染料1として、C.I.ダイレクトブラック154を使用した。評価結果を表15に示す。

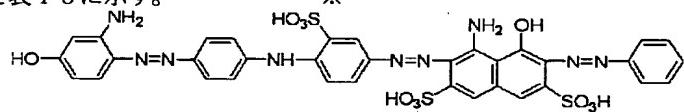
【0147】

【化80】



【0148】比較例2

比較用染料2として、C.I.ダイレクトブラック168を使用した。評価結果を表15に示す。



【0150】

※【0149】

【化81】

【表15】

	染料例(塩)	HPLC 純度(%)	耐光性 評価
実施例1	トリスアゾ染料(1) (NH ₄)	96.3	◎
実施例2	トリスアゾ染料(2) (NH ₄)	97.6	◎
実施例3	トリスアゾ染料(5) (NH ₄)	96.4	◎
実施例4	トリスアゾ染料(6) (NH ₄)	95.6	○
実施例5	トリスアゾ染料(8) (NH ₄)	86.1	◎
実施例6	トリスアゾ染料(10) (NH ₄)	92.9	○
実施例7	トリスアゾ染料(11) (NH ₄)	84.4	○
実施例8	トリスアゾ染料(14) (NH ₄)	94.4	◎
比較例1	C. I. ダイレクトブラック154 (NH ₄)	—	×
比較例2	C. I. ダイレクトブラック168 (NH ₄)	—	△

【図面の簡単な説明】

【図1】 トリスアゾ化合物(1)の可視吸収スペクトルを示す。

【図2】 トリスアゾ化合物(2)の可視吸収スペクトルを示す。

【図3】 トリスアゾ化合物(5)の可視吸収スペクトルを示す。

【図4】 トリスアゾ化合物(6)の可視吸収スペクトルを示す。

【図5】 トリスアゾ化合物(8)の可視吸収スペクトルを示す。

【図6】 トリスアゾ化合物(10)の可視吸収スペクトルを示す。

【図7】 トリスアゾ化合物(11)の可視吸収スペクトルを示す。

【図8】 トリスアゾ化合物(1)のHPLCチャートを示す。

【図9】 トリスアゾ化合物(2)のHPLCチャートを示す。

【図10】 トリスアゾ化合物(5)のHPLCチャートを示す。

【図11】 トリスアゾ化合物(6)のHPLCチャートを示す。

30 【図12】 トリスアゾ化合物(8)のHPLCチャートを示す。

【図13】 トリスアゾ化合物(10)のHPLCチャートを示す。

【図14】 トリスアゾ化合物(11)のHPLCチャートを示す。

【図15】 トリスアゾ化合物(1)のNMRスペクトルを示す。

【図16】 トリスアゾ化合物(2)のNMRスペクトルを示す。

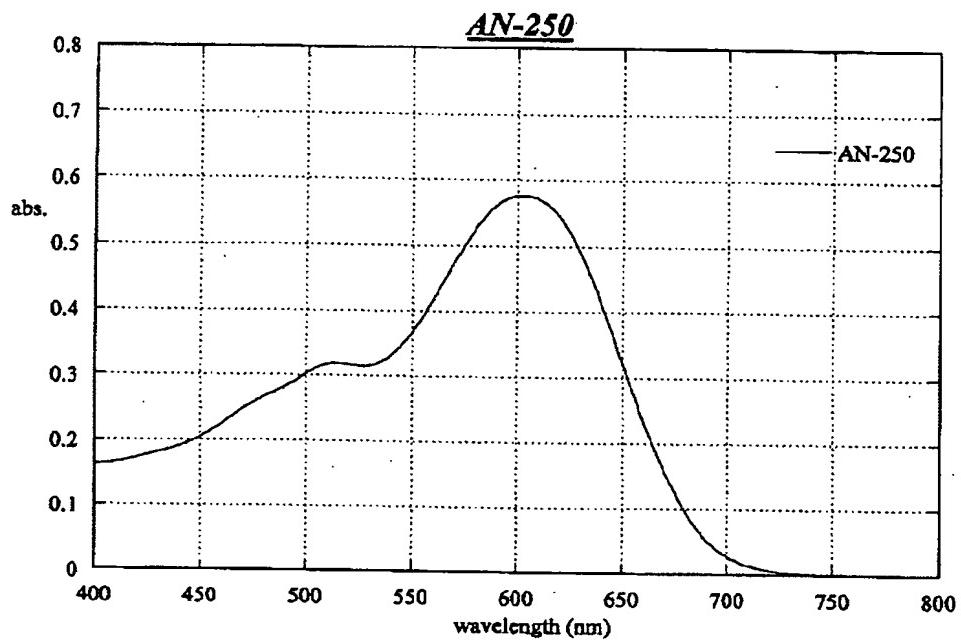
40 【図17】 トリスアゾ化合物(5)のNMRスペクトルを示す。

【図18】 トリスアゾ化合物(10)のNMRスペクトルを示す。

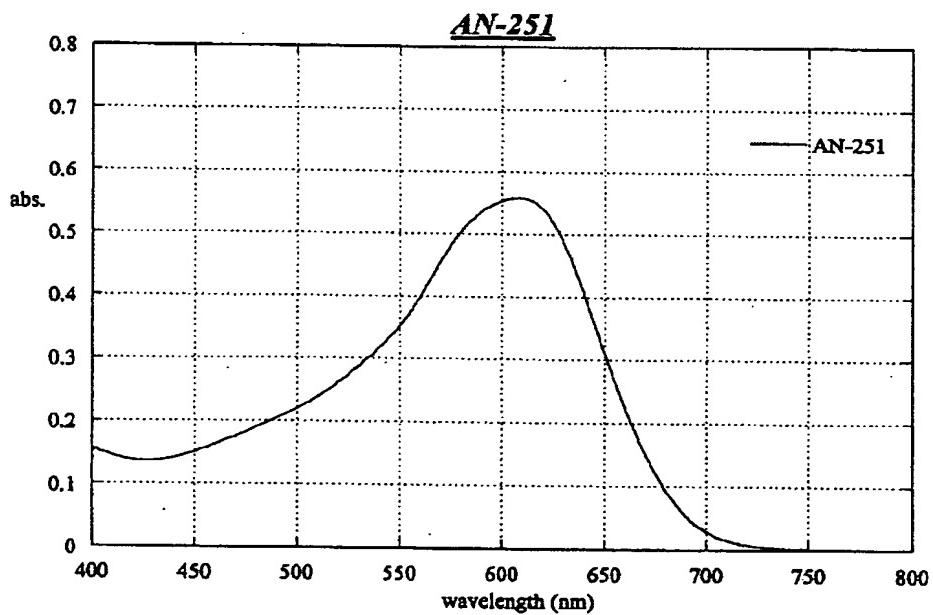
【図19】 トリスアゾ化合物(14)のHPLCチャートを示す。

【図20】 トリスアゾ化合物(14)の可視吸収スペクトルを示す。

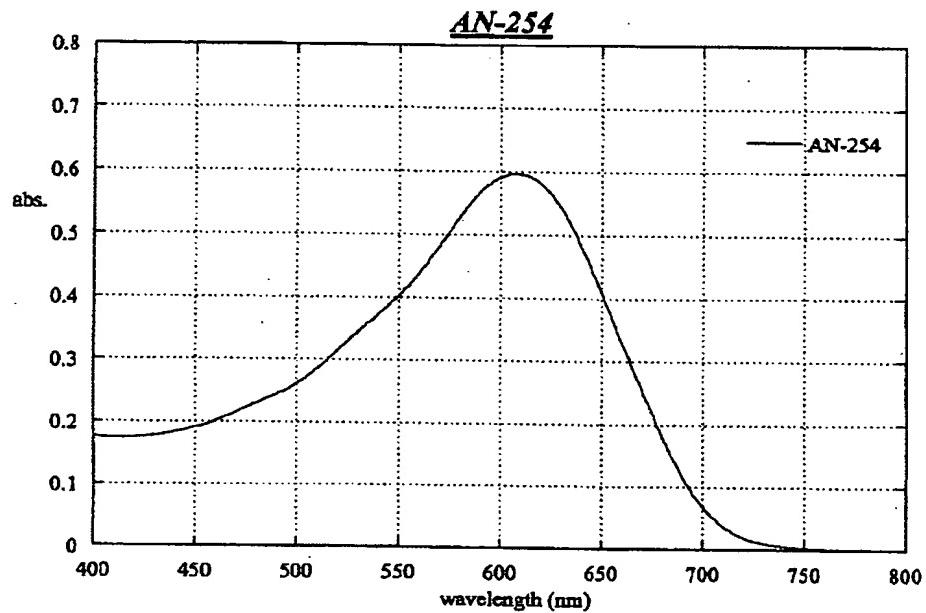
【図1】



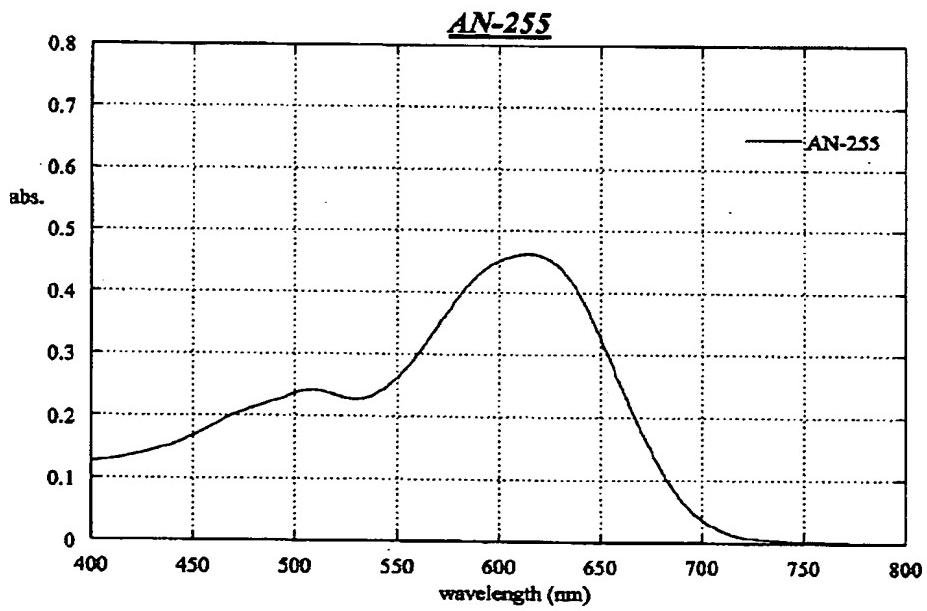
【図2】



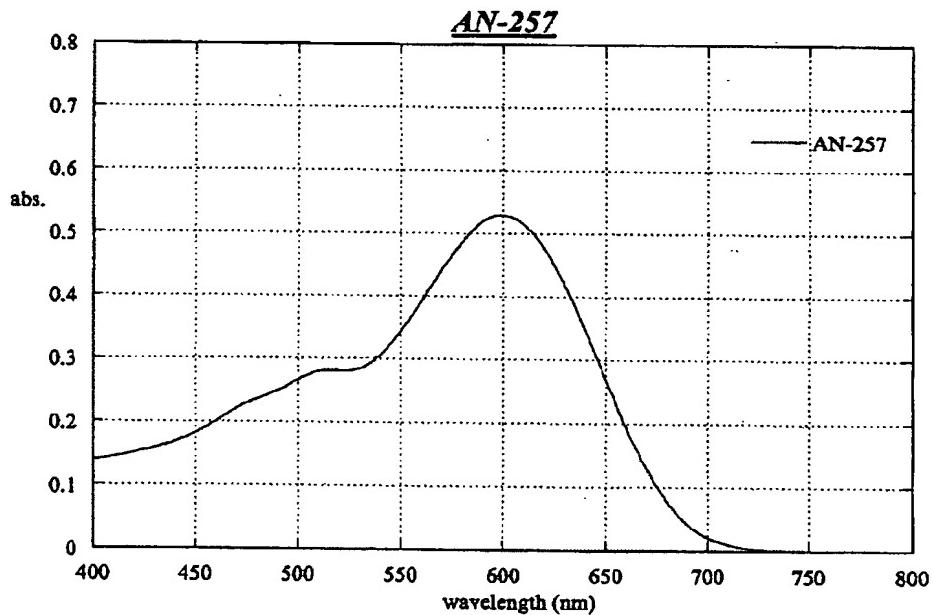
【図3】



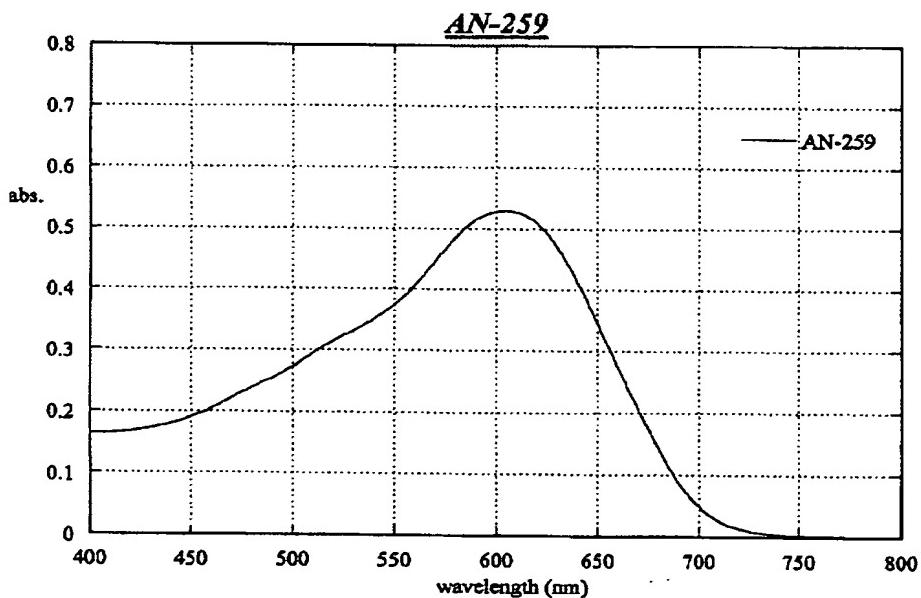
【図4】



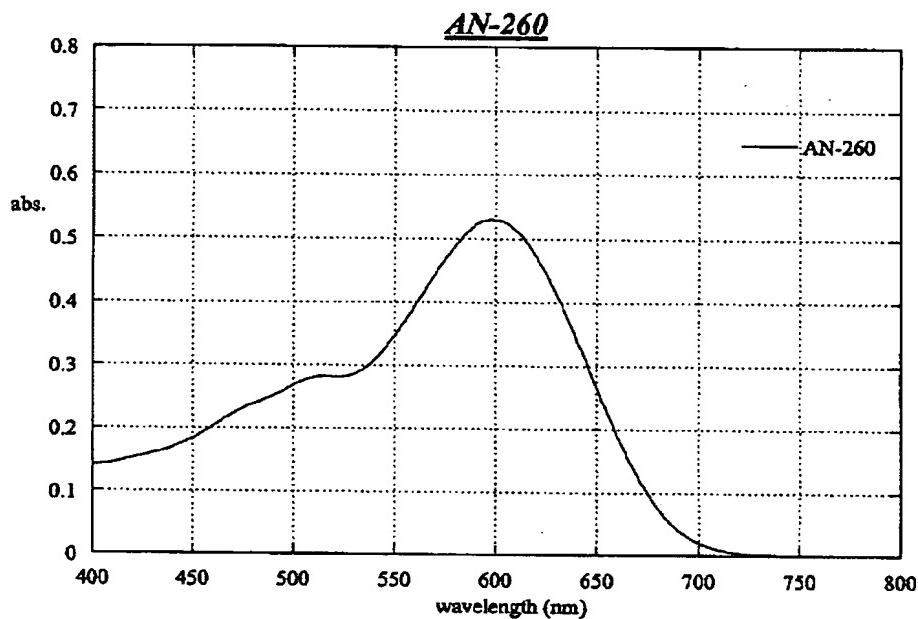
【図5】



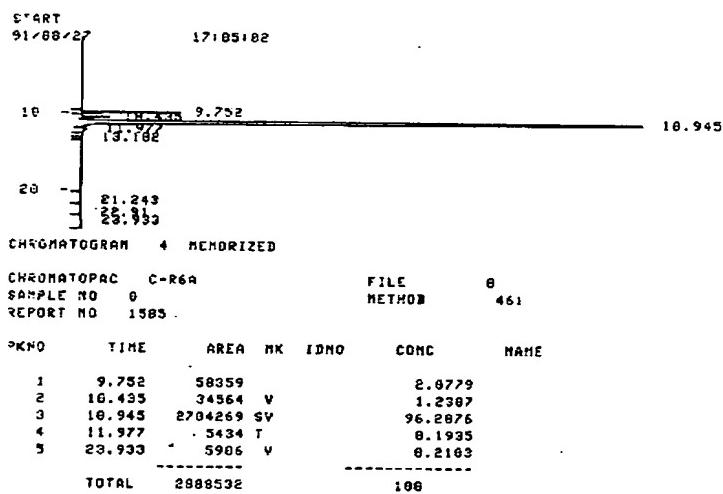
【図6】



【図7】



【図8】



【図9】

START
01/09/84 11:00:37

18 - 8.347 105 9.778
18.985
14.245
16.9
26 - 21.467 23.667

CHROMATOGRAM 6 MEMORIZED

CHROMATOPAC C-R6A FILE 0
SAMPLE NO. 8 METHOD 461
REPORT NO. 1611

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	8.347	7138			8.3737	
2	9.435	25915	V		1.3513	
3	9.778	1864876	SV		97.6214	
4	21.467	12486			8.6536	
TOTAL		1918388			188	

【図10】

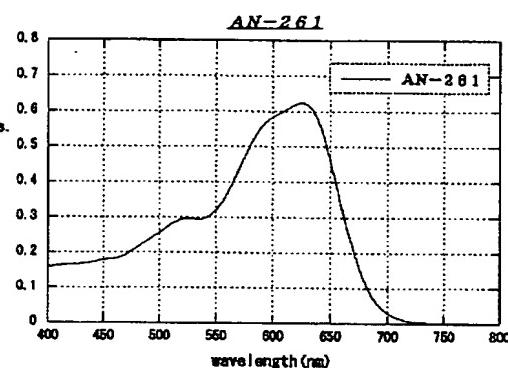
START
01/09/87 19:01:12

18 - 10.383 12.047 abs.
10.383
10.383
10.383
26 - 21.59 23.198

CHROMATOPAC C-R6A FILE 0
SAMPLE NO. 8 METHOD 461
REPORT NO. 1628

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	10.287	5378	V		8.2243	
2	11.193	5257	V		0.2193	
3	11.687	13768	V		0.5714	
4	12.047	2318876	SV		96.3713	
5	12.755	14923	T		0.6225	
6	13.85	32645	T		1.3619	
7	15.473	15812	TV		0.6263	
TOTAL		2397638			188	

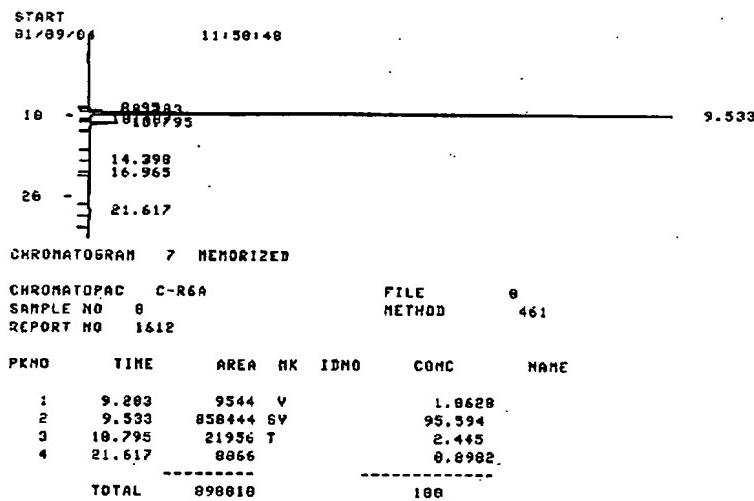
【図20】



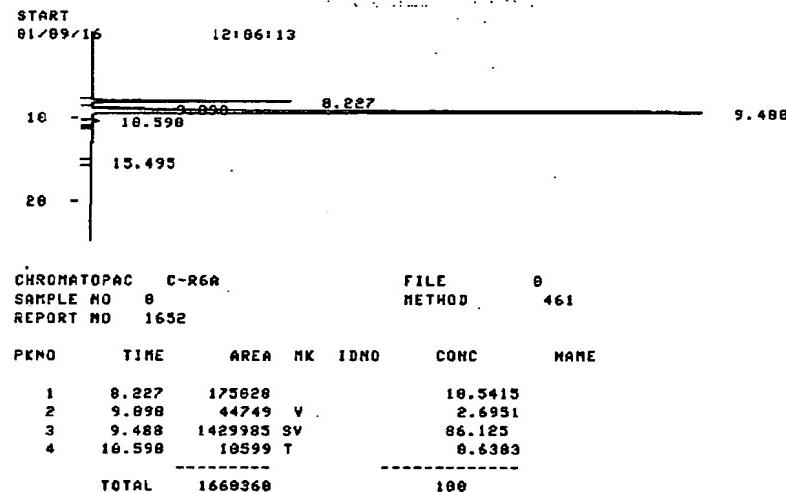
(23)

特開2003-201412

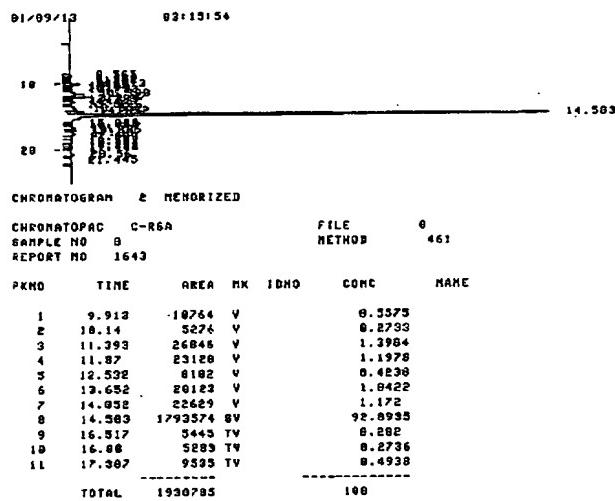
【図11】



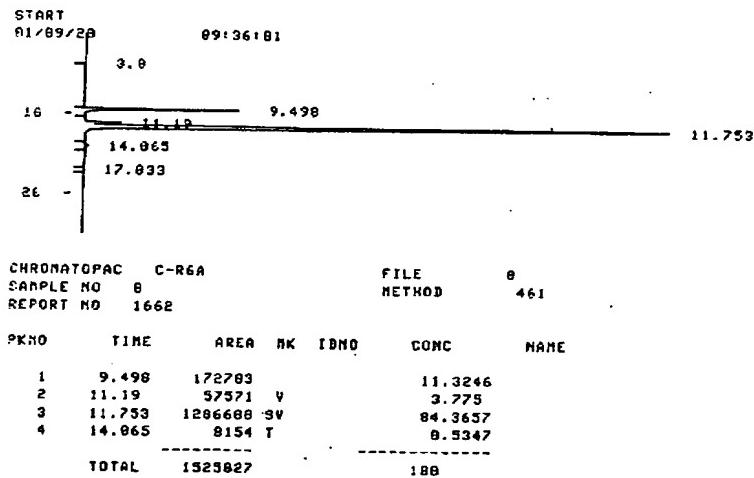
【図12】



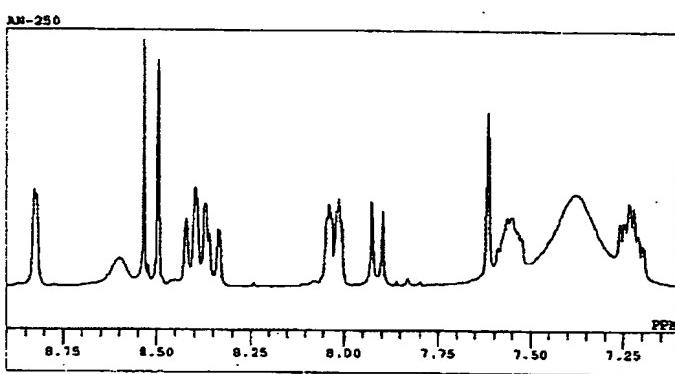
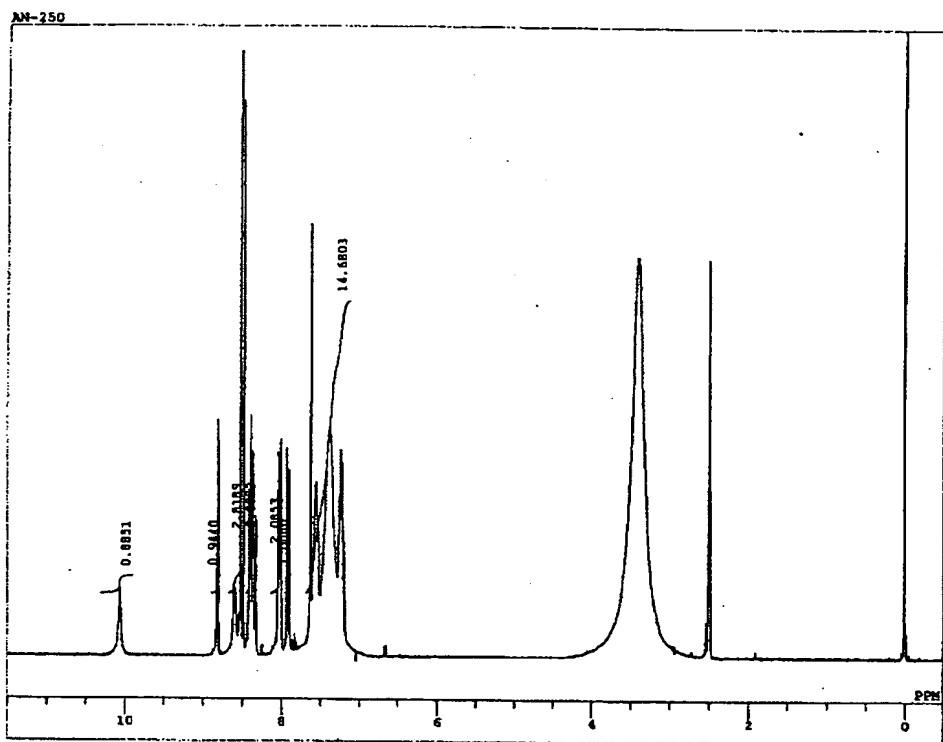
【図13】



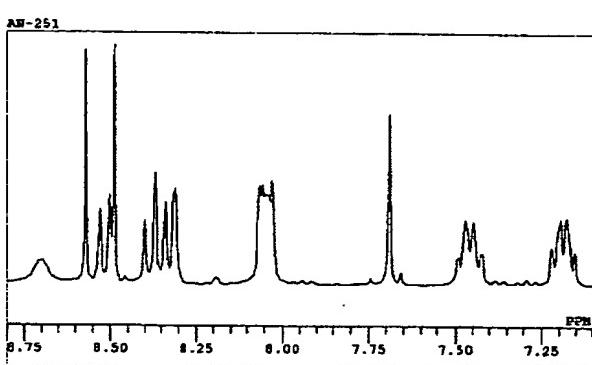
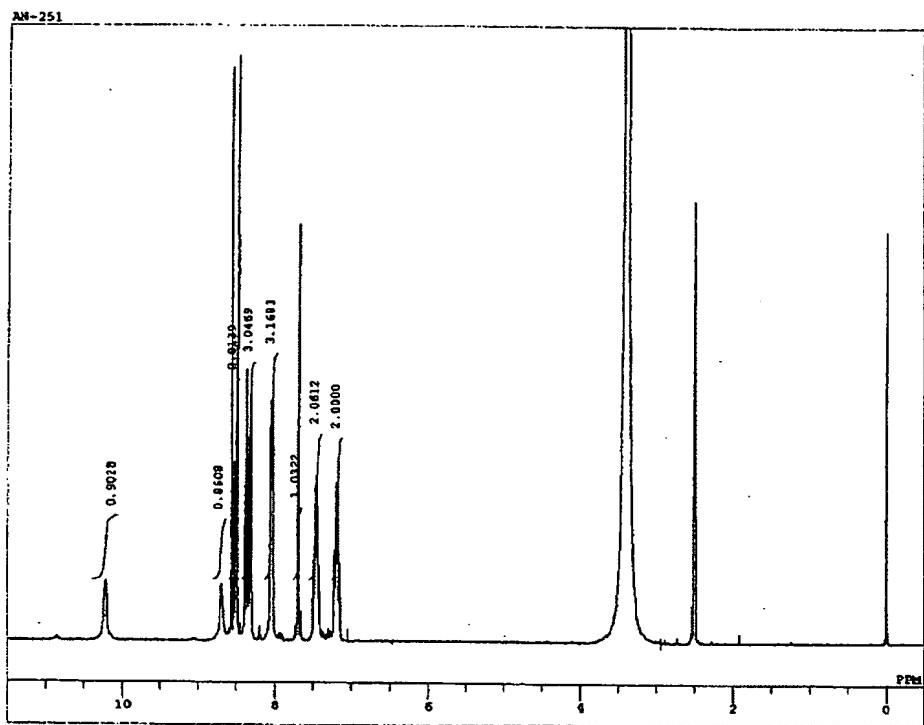
【図14】



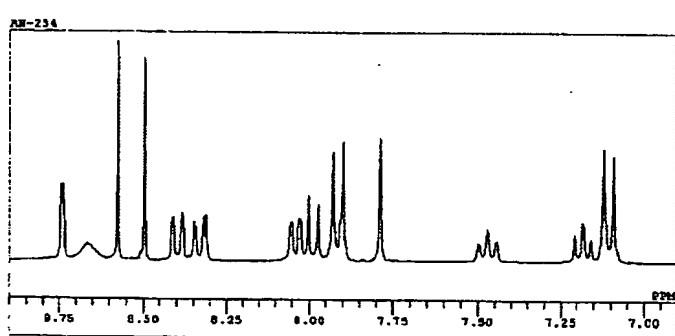
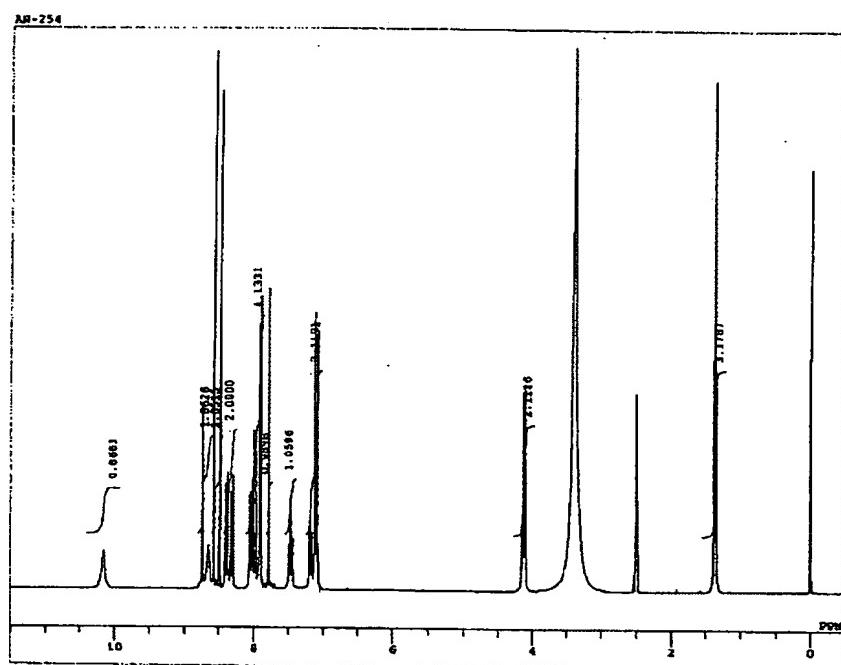
【図15】



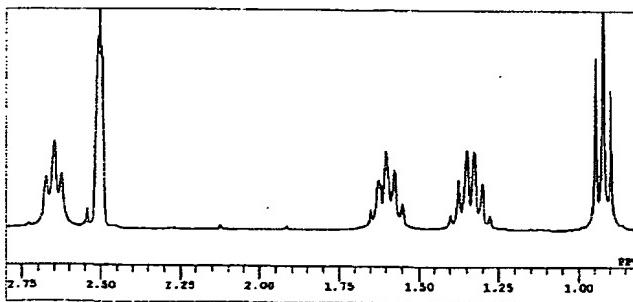
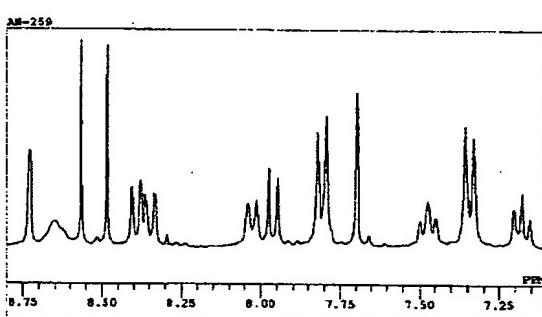
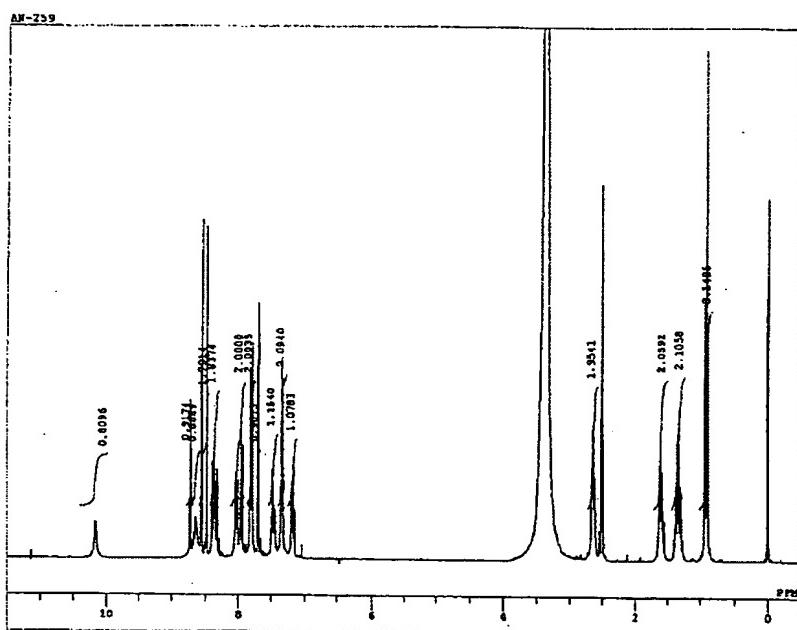
【図16】



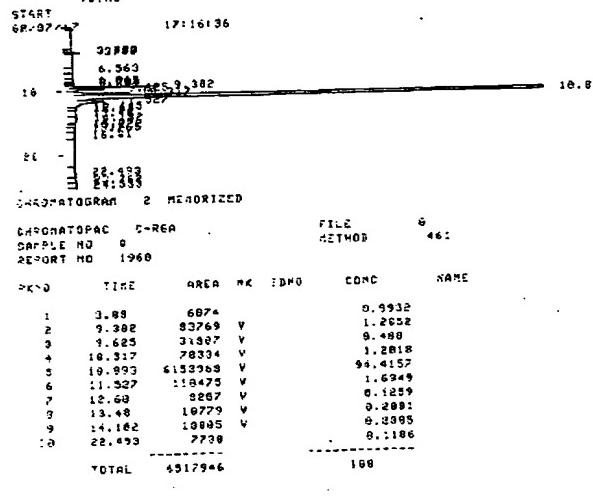
〔图 17〕



【図18】



【图 19】



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 修治

大阪府寝屋川市讚良東町8番1号 オリエント化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4J039 BA29 BC06 BC19 BC33 BC35
BC42 BC54 BC65 BC73 BC77
BC79 CA03 EA35 GA24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.